

Zur Kenntnis von Harzbestandteilen

3. Mitteilung

Weitere Untersuchungen über das Siaresinol aus Siambenzoeharz

Von

Alois Zinke und Hans Lieb

Aus dem Chemischen und dem Medizinisch-chemischen Institut der
Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1918)

A. Über die Existenz von Lüdy's Benzoresinol.

In zwei Abhandlungen über Sumatrabenzoe¹ und Siambenzoe² beschreibt Lüdy ein angeblich in beiden Harzen vorkommendes Resinol, das Benzoresinol, von der Formel $C_{16}H_{26}O_2$. In unserer ersten Mitteilung über Harzbestandteile³ haben wir das Ergebnis unserer Untersuchung über das von Reinitzer aufgefundene Siaresinol aus Siambenzoe mitgeteilt und gezeigt, daß es in manchen Eigenschaften (Schmelzpunkt, prozentische Zusammensetzung usw.) mit Lüdy's Benzoresinol aus Siambenzoe übereinstimmt, daß ihm aber die Formel $C_{30}H_{48}O_4$ zukommt.

Dieses Ergebnis war der Anlaß unserer Untersuchungen⁴ über das Benzoresinol aus Sumatrabenzoe. Wir erbrachten

¹ Arch. d. Pharm., 231, 43, (1893).

² Ibidem, 231, 461, (1893)

³ Monatsh. f. Ch. 1918.

⁴ Zur Kenntnis von Harzbestandteilen, 2. Mitteilung, Monatsh. f. Ch. 1918.

den Nachweis, daß dieses Resinol ein Gemisch zweier Substanzen ist, die von uns *d*-Sumaresinol ($C_{30}H_{48}O_4$) und *l*-Benzoresinol ($C_{29}H_{44}O_4$) genannt wurden. Erstere, der größere Anteil des Gemisches, ist ein Isomeres des Siaresinols. Lüdy's Benzoresinol aus Sumatrabenzoe ist demnach keine einheitliche Substanz.

Es war nun die Frage zu entscheiden, ob Lüdy's Benzoresinol aus Siambenzoe identisch ist mit Reinitzer's Siaresinol oder ob Lüdy's Angaben über die Eigenschaften seines Resinols in allen Punkten zutreffen. Zu diesem Zwecke haben wir nach Lüdy's Vorschrift versucht, aus Siambenzoeharz das Benzoresinol zu gewinnen. Wir beschreiben nachstehend die Versuchsergebnisse: 100 g Siambenzoe¹ wurden durch Übergießen mit Äther und Stehenlassen gelöst. Bis auf die holzigen Verunreinigungen ging das Harz ganz in Lösung. Der filtrierte Ätherauszug wurde mit 2- bis 3-prozentiger Natronlauge im Schütteltrichter behandelt. Die Lauge färbte sich tief braun und riß aus der ätherischen Lösung einen weißen, käsigen Niederschlag mit, der aus Nadeln bestand. Die Lauge wurde ohne Schwierigkeit vom Äther getrennt, das Ausziehen mit Lauge mehrmals wiederholt, die alkalischen Auszüge vereinigt und am Wasserbade etwas eingeeengt. Da hierbei der krystallinische Niederschlag nicht in Lösung ging, wurde er heiß abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Substanz konnte mit dem in unserer ersten Mitteilung beschriebenen Siaresinolnatrium identifiziert werden.²

Das alkalische Filtrat wurde durch Zufügen von festem Ätznatron konzentriert, dann stundenlang zur Verseifung gekocht, die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wieder aufgekocht und vom abgeschiedenen Harze abfiltriert. Aus dem sauren Filtrat schied sich beim Erkalten die Benzoesäure aus. Der Harzkuchen wurde abermals in 15 prozentiger

¹ Siambenzoe amygdaloides extra von der Firma G. u. R. Fritz-Petzold und Süß, A. G. Wien.

² Auch Lüdy hat diese krystallinische Ausscheidung beobachtet und hält sie bei Anwendung von Natronlauge für Benzoresinol-Kalium! Warum er nicht schon an dieser Stelle diese krystallisierte Substanz abtrennt, ist nicht erklärlich.

Natronlauge gelöst, wobei wieder eine kleine Menge Siaresinolatrinatrium gewonnen wurde, die alkalische Lösung neuerdings gekocht, dann angesäuert und der Vorgang so lange wiederholt, bis aus dem sauren Filtrat keine Benzoesäure mehr ausfiel. Der so behandelte Harzkuchen wurde nun in konzentrierter Natronlauge gelöst und die Lösung mit etwas Äther versetzt. Selbst nach dreitägigem Stehen konnte keine Abscheidung von Benzoresinolatrinatrium, wie sie Lüdy erhalten hat, beobachtet werden, ebensowenig wie durch Anwendung von Kalilauge eine Abscheidung zu erzielen war.

Aus diesem Versuch geht mit Sicherheit hervor, daß Lüdy zwar das Siaresinol bereits in der Hand hatte, daß aber seine Mitteilungen über manche Eigenschaften und die molekulare Zusammensetzung auf falsche Beobachtungen zurückzuführen sind und den Tatsachen nicht entsprechen. Lüdy's Benzoresinol $C_{16}H_{26}O_2$ ist demnach aus der Literatur zu streichen.

B. Über einige neue Derivate des Siaresinols und über die Natur des sauren Wasserstoffatoms im Sia- und *d*-Sumaresinol.

Da sich das *d*-Sumaresinol als isomer erwies mit dem Siaresinol, war es von Interesse, von diesem die analogen Derivate darzustellen, abgesehen davon, daß sie weitere Beweise für die von uns aufgestellte Formel erbringen. Der Methyl- und der Äthyläther wurden auf demselben Wege wie die entsprechenden Verbindungen des *d*-Sumaresinols gewonnen. Sie krystallisieren aus verdünntem Methyl-, beziehungsweise Äthylalkohol mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser. Beim Trocknen im Vakuum verlieren sie selbst bei höherer Temperatur (130°) nur 1 Molekül Krystallwasser. Wasserfrei krystallisieren sie aus Petroläther. Den Äthyläther erhält man hierbei in zwei verschiedenen Krystallformen, die jedoch beide denselben Schmelzpunkt aufweisen. Im Gegensatz zu den Äthern des *d*-Sumaresinols sind sie schwer verseifbar, weshalb die Alkoxybestimmungen etwas zu niedrige Werte ergaben,

Unsere Bemühungen, das Siaresinol auf den üblichen Wegen zu acetylieren, mißlingen. Ein Acetylprodukt konnte nur durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr erhalten werden. Da es nicht gelang, es zu krystallisieren, stimmen die Analysenresultate des amorphen Produktes mit der Theorie nicht gut überein. Versuche zur Darstellung eines Hydrazons verliefen ergebnislos, ebenso wenig konnten mit Phosphorpentachlorid bisher halogenhaltige Produkte gewonnen werden.

In unseren früheren Publikationen konnten wir die Frage, ob das saure Wasserstoffatom im Sia-, beziehungsweise im *d*-Sumaresinol einer Hydroxyl- oder Karboxylgruppe angehört, nicht mit Sicherheit entscheiden. In Anlehnung an Tschirch¹ und Lüdy², die das Benzoresinol als einen Harzalkohol betrachteten, haben auch wir die von uns untersuchten Verbindungen bisher als Resinole bezeichnet. Über die Gründe, die Tschirch und Lüdy bewogen, ihr Benzoresinol in die Reihe der Harzalkohole einzuteilen, schreibt jener a. a. O. (p. 202 und 203): »Die alkoholische Lösung reagiert neutral.« Das Benzoresinol nimmt Brom auf, war aber weder zu acetylieren, noch zu benzoylieren. Trotzdem rechne ich es zu den Harzalkoholen; den es gelang uns, den Methyl- und Äthyläther darzustellen.«

Die Behauptung, das Benzoresinol reagiere neutral, trifft nicht zu; denn sowohl das Siaresinol, von dem wir zeigten, daß es mit dem Benzoresinol Lüdy's aus Siambenzoe identisch ist, wie auch das *d*-Sumaresinol reagieren zwar schwach, aber sehr deutlich sauer, wenn man einen Tropfen der alkoholischen Lösung auf einen mit Wasser befeuchteten, blauen Lackmuspapierstreifen bringt. Die Reaktion fällt ebenso deutlich aus wie bei Verwendung einer Lösung von α -Elemisäure, einer typischen Harzsäure. Amyrin, ein typischer Harzalkohol, verhält sich unter denselben Bedingungen vollständig neutral. Zur Bildung der Äther des Benzoresinols ist zu

¹ Die Harze und Harzbehälter. 2. Auflage, Leipzig 1906.

² Arch. d. Pharm., 231, 61 (1893)

bemerken, daß unter den Bedingungen, wie sie Lüdy¹ wählt [Kochen einer Lösung von Benzoresinol in Methyl(Äthyl)-alkohol-Kali mit Methyl(Äthyl)jodid], geradeso gut die entsprechenden Ester einer Harzsäure entstehen können.

Wie oben gezeigt, reagieren sowohl das Sia- wie das *d*-Sumaresinol gegen Lackmus schwach sauer. Diese Reaktion könnte zwar auch durch eine saure Hydroxylgruppe (z. B. eine phenolische) hervorgerufen werden. Das im selben Harze vorkommende Lubanolbenzoat² reagiert jedoch, obwohl es, wie seine Farbenreaktion mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung zeigt, phenolische Hydroxylgruppen enthält, vollkommen neutral. Außerdem spricht die Unmöglichkeit, die Verbindungen auf den üblichen Wegen zu acetylieren oder zu benzoylieren, gegen das Vorhandensein von Hydroxylgruppen. Im Gegensatz dazu lassen sich z. B. Amyrin³ und nach einer Privatmitteilung Prof. Reinitzer's auch das früher erwähnte Lubanolbenzoat leicht acetylieren, beziehungsweise benzoylieren.

Weiterhin spricht besonders auch das Verhalten der Resinole gegen Alkalien für ihre Säurenatur. Das *d*-Sumaresinol ist sowohl in verdünnter Kali- und Natronlauge wie auch in Natriumkarbonat und Ammoniak leicht löslich. Das Sioresinol geht zwar hierbei nicht in Lösung, verwandelt sich aber in die entsprechenden schwer löslichen Salze. Wenn sich auch das Sioresinol mit Phosphorpentachlorid nach unseren bisherigen Versuchen nicht in ein Säurechlorid überführen ließ, so spricht dies keineswegs, wie die Untersuchungen Maly's⁴ an der Abietinsäure zeigen, gegen das Vorhandensein einer Karboxylgruppe.

Aus allen diesen Beobachtungen und Überlegungen geht mit Sicherheit hervor, daß die von uns untersuchten Verbindungen eine Karboxylgruppe enthalten und demnach als Harzsäuren zu betrachten sind.

¹ Arch. d. Pharm., 231, p. 67—68 (1893).

² Reinitzer, *ibidem* 252, 341 (1914).

³ Vesterberg B., 20, 1242 (1887).

⁴ Journ. f. prakt. Ch., 96, 151 (1865).

Daher werden wir künftighin das Siaresinol als *d*-Siaresinolsäure und das *d*-Sumaresinol als *d*-Sumaresinolsäure bezeichnen. Um Verwirrungen in der Nomenklatur zu vermeiden, geben wir nachstehend eine Übersicht über die bisher dargestellten Derivate beider Säuren, wobei wir die früheren Bezeichnungen in Klammer beifügen.

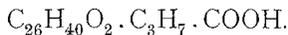
Name	Form	Schmelzpunkt
A. Siambenzoe		
<i>d</i> -Siaresinolsäure ¹ (Siaresinol)	kryst.	274 bis 275° (unk.)
<i>d</i> -Siaresinolsaures Natrium ¹ (Siaresinolatrinium)	kryst.	335 » 336° »
<i>d</i> -Siaresinolsäure-Essigsäure ¹ (Siaresinol-Essigsäure)	kryst.	280 » 281·5° »
Gemischtes Anhydrid aus <i>d</i> -Siaresinolsäure und Benzoesäure ¹ (Siaresinolbenzoat)	kryst.	182 » 183° »
<i>d</i> -Siaresinolsaures Silber	amorph	—
<i>d</i> -Siaresinolsäure-Methylester	kryst.	169 bis 170° (unk.)
<i>d</i> -Siaresinolsäure-Äthylester	kryst.	108° »
Gemischtes Anhydrid aus <i>d</i> -Siaresinolsäure und Essigsäure	amorph	unscharf bei 125° bis 127° (unk.)
Säure C ₂₇ H ₄₀ O ₄ (durch Oxydation der <i>d</i> -Siaresinolsäure)	kryst.	317° (unk.)
Kaliumsalz obiger Säure	kryst.	—
Silbersalz obiger Säure	amorph	—
Methylester obiger Säure	kryst.	186 bis 187° (unk.)
B. Sumatrabenzoe		
<i>d</i> -Sumaresinolsäure ² (<i>d</i> -Sumaresinol)	kryst.	298 bis 299° (unk.)
<i>d</i> -Sumaresinolsaures Natrium ² (<i>d</i> -Sumaresinolatrinium)	kryst.	—
<i>d</i> -Sumaresinolsäuremethylester ² (<i>d</i> -Sumaresinolmethylester)	kryst.	215 bis 216° (unk.)
<i>d</i> -Sumaresinolsäureäthylester ² (<i>d</i> -Sumaresinoläthylester)	kryst.	207 » 208° »
¹ Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. 1. Mitteilung. Monatsh. f. Ch. 1918. ² Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. 2. Mitteilung. Monatsh. f. Ch. 1918.		

C. Oxydativer Abbau der *d*-Siaresinolsäure zu einer Säure $C_{27}H_{40}O_4$.

Da von der *d*-Siaresinolsäure ihre Doppelverbindung mit Essigsäure am leichtesten rein und krystallisiert zu erhalten ist, haben wir diese Additionsverbindung als Ausgangsmaterial für die Oxydationsversuche gewählt.

Zur Oxydation wurde Chromsäure in einer Menge genommen, daß etwa sechs Sauerstoffatome auf ein Molekül Säure einwirkten. Als Reaktionsprodukt konnte in guter Ausbeute eine schön krystallisierte Säure vom scharfen Schmelzpunkt 317° (unk.) und der molekularen Zusammensetzung $C_{27}H_{40}O_4$ gewonnen werden. Demnach wurden beim Abbau drei Atome Kohlenstoff und acht Atome Wasserstoff abgespalten. Gleichzeitig änderte sich das optische Verhalten, indem sich die neue Verbindung als stark linksdrehend erwies. Von der Säure wurde ein Monokalium-, ein Silbersalz und ein Monomethylester dargestellt. Hieraus und aus der Titration ergibt sich, daß die Verbindung einbasisch ist. Es ist uns bisher nicht gelungen, die Säure zu acetylieren oder ein Hydrazon darzustellen.

Das ganze Verhalten der neuen Säure deutet darauf hin, daß die Gruppierung der 4 Sauerstoffatome, wie sie in der *d*-Siaresinolsäure vorhanden ist, durch die Oxydation nicht geändert wurde. Die Abspaltung von C_3H_8 läßt auf das Vorhandensein einer Propyl- oder Isopropylgruppe schließen. Die Formel der *d*-Siaresinolsäure kann nun den bis jetzt vorliegenden Versuchsergebnissen entsprechend in nachstehend angegebener Form geschrieben werden:



Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Versuchsreihe B.

(Mitbearbeitet von Ludwig Zechner).

Siaresinolsaures Silber.

Das Natriumsalz der Siaresinolsäure wurde in wenig Alkohol gelöst, wässrige Silbernitratlösung zugefügt und mit

Wasser verdünnt. Bei genügender Verdünnung fällt das siaresinolsaure Silber in weißen amorphen Flocken aus. Das Salz wurde abgesaugt, mit verdünntem Alkohol und Wasser gut gewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Im trockenen Zustande ist es ein weißes Pulver, das sich bei längerem Aufbewahren braun färbt. In kaltem Wasser, Alkohol und Aceton ist es unlöslich, Kochen mit diesen Lösungsmitteln bewirkt Zersetzung, wobei in alkoholischer Lösung ein Silberspiegel abgeschieden wird. In Äther ist das Salz gleichfalls unlöslich. Es gelang nicht, die Substanz zu krystallisieren, weshalb sie auch nicht analysenrein erhalten werden konnte.

Analyse:

4·466 mg Substanz gaben 10·07 mg CO₂, 3·09 mg H₂O und 0·728 mg Ag.

Gef. C 61·49, H 7·74, Ag 16·31%.

Ber. C₃₀H₄₇O₄Ag (579·3) C 62·14, H 8·17, Ag 18·67%.

Methylester der Siaresinolsäure.

Das trockene Silbersalz wurde in Äther suspendiert, am Wasserbade mit einem Überschuß von Jodmethyl 1 bis 2 Stunden lang gekocht, dann vom gebildeten Silberjodid abfiltriert und das Filtrat in einer flachen Schale eindunsten gelassen. Der teilweise krystallisierte Rückstand wurde in Methylalkohol gelöst und die filtrierte Lösung in der Siedehitze mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten und Stehen scheidet die Lösung den Ester in prismatischen Krystallen aus, die 1½ Mol. Krystallwasser enthalten. Der lufttrockene Ester schmilzt bei 150° (unk.) sehr unscharf, indem weit früher starkes Sintern eintritt. Der aus Petroläther in prismatischen, plattenförmigen Krystallen erhaltene wasserfreie Ester schmilzt bei 169° bis 170° (unk.). Aus Benzol krystallisiert der Ester in warzen- oder nadelförmigen Krystallen mit ½ Mol. Wasser.

Der Ester ist in der Kälte in Chloroform leicht löslich, in Äther, Methylalkohol, Azeton, Essigäther und Benzol schwer löslich, in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Petroläther unlöslich, während er in der Siedehitze sich auch in Äther, Methylalkohol, Aceton, Petroläther, Benzol und Essigäther mehr oder weniger leicht löst.

A. Analysen der lufttrockenen, aus Methylalkohol umkrystallisierten Substanz:

1. 3·748 mg Substanz gaben 9·99 mg CO₂ und 3·36 mg H₂O.
2. 4·404 mg Substanz verloren beim Trocknen im Vakuum bei 105°
0·155 mg H₂O.
3. 4·373 mg Substanz verloren beim Trocknen im Vakuum bei 105°
0·146 mg H₂O.
4. 4·112 mg Substanz verloren beim Trocknen im Vakuum bei 130°
0·134 mg H₂O.

Gef. C 72·69, H 10·04, 1 H₂O 2. 3·52, 3. 3·34, 4. 3·26⁰/₀.

Ber. C₃₁H₅₀O₄+1½ H₂O (513·4) C 72·46, H 10·40, 1 H₂O 3·51⁰/₀.

B. Analysen der getrockneten oder aus Benzol umkrystallisierten Substanz:

1. 4·249 mg Substanz gaben 11·73 mg CO₂.
2. 3·978 mg » » 10·975 mg CO₂ und 3·54 mg H₂O.
3. 4·226 mg » » 11·625 mg CO₂ und 3·78 mg H₂O aus
Benzol.
4. 4·035 mg Substanz gaben 11·135 mg CO₂ und 3·65 mg H₂O aus
Benzol.

Gef. C 1. 75·29, 2. 75·24, 3. 75·03, 4. 75·27, H 2. 9·96, 3. 9·99,
4. 10·12⁰/₀.

Ber. C₃₁H₅₀O₄+1½ H₂O (495·4) C 75·09, H 10·38⁰/₀.

C. Analysen der aus Petroläther krystallisierten Substanz:

1. 3·985 mg Substanz gaben 11·16 mg CO₂ und 3·73 mg H₂O.
2. 1·446 mg » » 0·62 mg AgJ.

Gef. C 76·38, H 10·47, O.CH₃ 5·67⁰/₀.

Ber. C₃₁H₅₀O₄ (486·4) C 76·48, H 10·36, O.CH₃ 6·38⁰/₀.

Äthylester der Siareinsäure.

Der Äthylester wurde analog dem Methyl ester gewonnen. Aus Alkohol krystallisiert er beim Verdünnen mit Wasser in warzenförmigen Krystallen, die sehr unscharf bei 102° schmelzen und Krystallwasser enthalten. Auch diese Substanz verliert beim Trocknen ihr Krystallwasser nicht vollständig. Aus Petroläther krystallisiert der Ester in wasserfreien, prachtvollen weißen Nadeln und in plattenförmigen, prismatischen Krystallen. Beide Formen schmelzen scharf bei 108° (unk.).

Analysen der aus Petroläther krystallisierten Substanz:

1. 4·285 mg Substanz (Krystallnadeln) gaben 12·04 mg CO₂ und 4·015 mg H₂O.
2. 4·054 mg Substanz (plattenförmige Krystalle) gaben 11·375 mg CO₂ und 3·775 mg H₂O.
3. 4·312 mg Substanz gaben 1·82 mg AgJ.

Gef. C 1. 76·64, 2. 76·51, H 1. 10·49, 2. 10·42, O. C₂H₅ 8·10⁰/₁₀.
 Ber. C₃₂H₅₂O₄ (500·4) C 76·74, H 10·47, O. C₂H₅ 9·00⁰/₁₀.

Gemischtes Anhydrid aus Essigsäure und Siaresinolsäure.

1 g siaresinolsaures Natrium wurde mit einem Überschuß von Acetylchlorid eine Stunde lang im geschlossenen Rohr in der Wasserbadkanone erhitzt, der Rohrinhalt mit Eiswasser zersetzt, der weiße, krümmliche Niederschlag abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz war unlöslich in Wasser und Natronlauge, in den meisten organischen Lösungsmitteln löst sie sich hingegen schon in der Kälte leicht. Da sie nicht krystallisiert erhalten werden konnte, wurde sie aus alkoholischer Lösung einmal mit Wasser umgefällt. Das so gereinigte Produkt schmolz bei 125° bis 127° (unk.), indem es schon bei 104° zu sintern begann.

1. 4·190 mg Substanz (getrocknet im Vakuum über Schwefelsäure) gaben 11·225 mg CO₂ und 3·52 mg H₂O.
2. 3·871 mg Substanz (getrocknet im Vakuum bei 90°) gaben 10·41 mg CO₂ und 3·18 mg H₂O.

Gef. C 1. 73·07, 2. 73·35, H 1. 9·40, 2. 9·19⁰/₁₀.

Ber. C₃₂H₅₀O₅ (514·4) C 74·65, H 9·80⁰/₁₀.

Versuchsreihe C.

Oxydation der Siaresinolsäure-Essigsäure.

1 g Siaresinolsäure-Essigsäure wurde in 100 cm³ Eisessig gelöst, die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt, teilweise eine Lösung von 1 g Chromsäure in 25 cm³ 90prozentiger Essigsäure eingetragen und dann am schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Nach einstündigem Erhitzen wurde etwa die Hälfte der Essigsäure abdestilliert und der restliche Teil des Reaktionsgemisches in das zwei- bis drei-

fache Volumen Wasser eingegossen. Das in weißen, amorphen Flocken abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen, dann in Äther gelöst und die ätherische Lösung im Schütteltrichter mehrmals mit stark verdünnter Kalilauge behandelt. Die vereinigten alkalischen Auszüge, die oft schon beim Stehen das Kalisalz des Oxydationsproduktes in weißen Nadeln ausschieden, wurden mit verdünnter Salzsäure angesäuert, das Abgeschiedene abermals in Äther aufgenommen und die ätherischen Lösungen eingedampft. Der zurückbleibende, kolophonumähnliche Rückstand wurde durch Zufügen von Wasser zu einer siedenden Lösung in Eisessig krystallisiert erhalten. Die Krystalle sind kurze prismatische Gebilde oder haben eisblumenartige Form. Die Substanz reagiert in alkoholischer Lösung schwach sauer und ist unlöslich in Wasser, kalter Natron- und Kalilauge, in Natriumkarbonat und kaltem Ammoniak. In sehr verdünnter heißer Kali- und Natronlauge und in heißem Ammoniak ist sie löslich. In der Kälte ist sie in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, von kaltem Chloroform wird sie aber leicht gelöst. In der Siedehitze löst sie sich in Methyl- und Äthylalkohol, in Aceton, Eisessig und Essigäther. Sie krystallisiert aus Methyl-, Äthylalkohol und Eisessig beim Zufügen von Wasser, aus Essigäther und Aceton beim teilweisen Eindunsten. In kalter Schwefelsäure löst sie sich zitronengelb, bei schwachem Erwärmen wird die Lösung gelbrot und fluoresziert. Bei der Salkowski-Hesse'schen Probe färbt sich die Schwefelsäure zuerst zitronengelb, dann gelbrot, das Chloroform bleibt farblos. Bei der Liebermann'schen Reaktion tritt Gelbfärbung ein, wobei die Lösung intensiv grünlich fluoresziert. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 317° (unk.).

Analysen der drei- bis fünfmal aus Eisessig umkrystallisierten Substanz:

1. 4.422 mg Substanz gaben 12.270 mg CO_2 und $3.67 \text{ mg H}_2\text{O}$ (getrocknet im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure).
2. 4.127 mg Substanz gaben 11.480 mg CO_2 und $3.41 \text{ mg H}_2\text{O}$ (getrocknet im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure).

3. 4·165 mg Substanz gaben 11·560 mg CO₂ und 3·41 mg H₂O (getrocknet im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure).
4. 4·146 mg Substanz gaben 11·540 mg CO₂ und 3·47 mg H₂O (getrocknet im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure).
5. 3·845 mg Substanz gaben 10·680 mg CO₂ und 3·10 mg H₂O (getrocknet im Vakuum bei 150°).

Gef. C 1. 75·68, 2. 75·86, 3. 75·70, 4. 75·88, 5. 75·76, H 1. 9·29, 2. 9·25, 3. 9·16, 4. 9·37, 5. 9·02⁰/₁₀.

Ber. C₂₇H₄₀O₄ (428·3) C 75·65, H 9·41⁰/₁₀.

Titration:

0·4722 g Säure wurden in alkoholischer Lösung mit ¹/₁₀ n-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. Die abgewogene Menge verbrauchte zur Neutralisation 9·95 cm³ Lauge. Daraus berechnen sich 0·212⁰/₁₀ saure Wasserstoffatome gegen 0·235⁰/₁₀ für die Formel C₂₇H₄₀O₄.

Molekulargewichtsbestimmung (mikroanalytisch), nach der Siedepunktmethode.

Lösungsmittel: Chloroform: 2·25 g:

$$\begin{aligned} s_1 &= 11·38; & \Delta_1 &= 0·038^\circ \\ s_2 &= 22·76; & \Delta_2 &= 0·073^\circ \\ M_1 &= 487; & M_2 &= 507 \end{aligned}$$

Durch graphische Extrapolation erhält man das Molekulargewicht 460 gegen 428, berechnet für die Formel C₂₇H₄₀O₄.

Bestimmung der spezifischen Drehung im Mikropolarisationsapparat nach Emil Fischer.

Lösungsmittel: Chloroform:

$$\begin{aligned} p &= 2·404; & \alpha_D^{16^\circ} &= - 6·87^\circ \\ d &= 1·510; \\ c &= 3·546; & [\alpha]_D^{16^\circ} &= -193·8^\circ \\ l &= 100 \text{ mm}; \end{aligned}$$

Kalisalz des Oxydationsproduktes.

Die kristallisierte Säure wurde in Alkohol gelöst, ein Überschuß von verdünnter Kalilauge zugefügt und dann stehen gelassen. Nach fünf- bis siebentägigem Stehen schied sich das Kaliumsalz in langen, weißen Nadeln ab, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Die Krystalle enthalten 3¹/₂ Moleküle Krystallwasser und sind in Wasser schwer löslich. Durch siedendes Wasser werden sie hydrolisiert, wo-

bei ersteres alkalische Reaktion annimmt. In kaltem Alkohol und Aceton ist das Salz leicht löslich.

A. Analysen des lufttrockenen Salzes:

1. 4·437 mg Substanz gaben 9·945 mg CO₂ und 3·56 mg H₂O.
2. 4·178 mg » » 9·365 mg CO₂ » 3·29 mg H₂O.
3. 4·670 mg » verloren beim Trocknen im Vakuum, bei 140°
0·542 mg H₂O.
4. 4·108 mg Substanz gaben 0·677 mg K₂SO₄.

Gef. C 1. 61·13, 2. 61·14, H 1. 8·98, 2. 8·81, H₂O 11·60, K 7·39%.

Ber. C₂₇H₃₉O₄K + 3½ H₂O (529·47) C 61·20, H 8·76, H₂O 11·91, K 7·38%.

B. Analysen des getrockneten Salzes:

4·128 mg Substanz (Nr. 3 oben) gaben 10·47 mg CO₂ und 3·20 mg H₂O.

Gef. C 69·18, H 8·67%.

Ber. C₂₇H₃₉O₄K (466·41) C 69·47, H 8·43%.

Methylester des Oxydationsproduktes.

Das trockene Silbersalz des Oxydationsproduktes (dargestellt aus der ammoniakalischen Lösung wie das *d*-sumaresinolsaure Silber)¹ wurde mit Jodmethyl und Äther gekocht und das Reaktionsprodukt wie früher aufgearbeitet. Der Ester krystallisiert aus Methylalkohol beim Verdünnen mit Wasser in weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 186° bis 187° (unk.).

1. 4·511 mg Substanz gaben 12·555 mg CO₂ und 3·94 mg H₂O.
2. 4·178 mg » » 11·665 mg CO₂ » 3·55 mg H₂O.
3. 3·210 mg » » 1·63 mg AgJ.

Gef. C 1. 75·90, 2. 76·14, H 1. 9·77, 2. 9·51, O.CH₃ 6·71%.

Ber. C₂₈H₄₂O₄ (442·34) C 75·96, H 9·57, O.CH₃ 7·01%.

¹ A. a. O.